



特 許 願 (2)

① 日本国特許庁

公開特許公報

昭和50年3月27日



特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

ユウトウタイ

1. 発明の名称 1. 8-ナフトイレンベンズイミダゾール誘導体
シンキ セイホウ
の新規な製法
2. 発明者
住 所 東京都北区志茂三丁目26-8
氏 名 シロサキ ツトム
城崎 勉

5. 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目2番1号
氏 名 (408) 日本化薬株式会社
代表者 取締役社長 近藤 潤三

4. 代理人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目2番1号
氏 名 日本化薬株式会社内TEL(216)04
(6126) 弁護士 竹田 和 成

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 図 面 1 通
- (3) 発 明 本 1 通
- (4) 委 任 状 1 通

方式
審査

① 特開昭 51-111237

④ 公開日 昭51.(1976)10.1

② 特願昭 50-86069

② 出願日 昭50.(1975)3.27

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

6258 47

⑤ 日本分類

23 A0

⑤ Int.Cl²

C09B 57/00

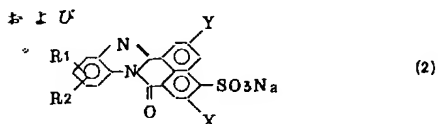
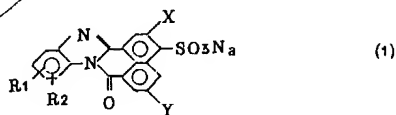
明 細 書

1. 発明の名称

1. 8-ナフトイレンベンズイミダゾール誘導体
の新規な製法。

2. 特許請求の範囲

下記一般式(1)および(2)...



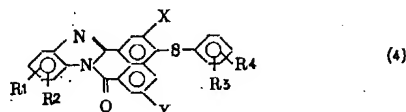
(式中 R₁, R₂, X および Y は後記を意味する。)

で示される異性体からなる混合物を一般式(3)

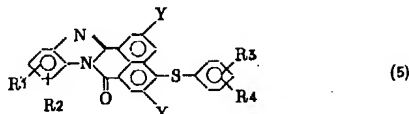


(式中 R₃ および R₄ は後記を意味する。)

で示される化合物と反応させることを特徴とする一般式(4)および(5)



および



(式中 R₁, R₂, R₃, R₄, X および Y は後記を意味する。)

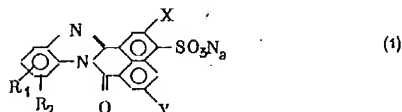
で示される異性体の混合物からなる1.8-ナフトイレンベンズイミダゾール誘導体の新規な製造法。

前記一般式(1)~(5)に於いて R₁, R₂ は水素あるいはハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基を、R₃, R₄ は水素あるいはハロゲン原子、低級アルキ

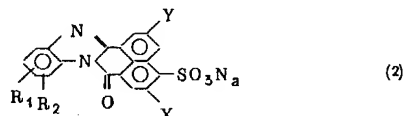
ル基、低級アルコキシ基、アミノ基、カルボキシル基を表わす。Xは水素あるいはハロゲン原子、水酸基、低級アルコキシ基を、Yは水素あるいはハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、低級アルコキシ基、N.N-ジアルキルスルホアミド基を表わす。]

3. 発明の詳細な説明

本発明は下記一般式(1)および(2)



および



[式中R₁, R₂, XおよびYは後記を意味する。]
で示される異性体からなる混合物を一般式(3)

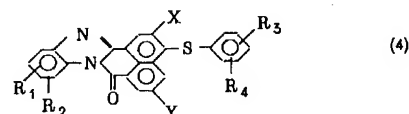
は水素あるいはハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、アミノ基、カルボキシル基を表わす。Xは水素あるいはハロゲン原子、水酸基、低級アルコキシ基を、Yは水素あるいはハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、低級アルコキシ基、N.N-ジアルキルスルホアミド基を表わす。本発明の方法により得られる一般式(4)および(5)で示される化合物は染料および染料中間体として有用であり、その一部は特公昭42-1308号により公知である。

従来方法に従えば4'-及び5'-クロル-1.8-ナフトイレンベンズイミダゾール誘導体を原料化合物として用いその活性ハロゲン原子とアミノベンゼンチオール誘導体を有機溶媒中で反応させて、目的化合物を得ている。これに対して、本発明方法では原料化合物として一般式(1)で示されるスルホン酸基を有する化合物を用いておりその点が異なっている。また従来法では有機溶媒を用いることが必須要件となつているために酸化を受けやすいうえに悪臭が強いかぶ

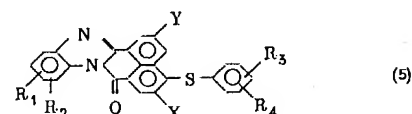


[式中R₃およびR₄は後記を意味する。]

で示される化合物と反応させて一般式(4)および(5)



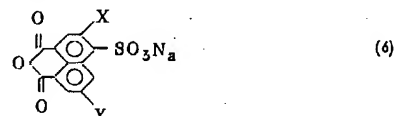
および



[式中R₁, R₂, R₃, R₄, XおよびYは後記を意味する。]

で示される1.8-ナフトイレンベンズイミダゾール誘導体の新規な製造法に関するものである。上記一般式(1)~(5)に於いてR₁, R₂は水素あるいはハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基を、R₃, R₄

れの原因となる2-アミノベンゼンチオール誘導体の取扱いが非常に面倒であつたし、高価な有機溶媒を多量に使用しなければならなかつた。しかし本発明方法では原料化合物がスルホン酸基を有するため水溶媒を使用することが可能となりそのために以下のような利点が生まれた。即ち、本発明方法によれば工業的に容易に得られる一般式(4)



[式中X, Yは前記を意味する。]

で示される化合物から一般式(1)および(2)で示される化合物を経て一般式(4)及び(5)で示される化合物を得るまでの工程を同一反応槽で行えること、溶媒量が少なく従つて反応生成物/反応容積が大きく工業的に有利であること、さらに一般式(4)及び(5)で示される化合物は水に不溶性或は難溶性であるために反応系から容易に分離することが出来る。

特開 昭51-111237(3)

さらに原料の一つである一般式(3)で示されるベンゼンチオール類は単離された形で使用されるが水溶媒中で還元あるいは加水分解等の反応によつて生成したベンゼンチオール類を含む水溶液(例えばジフェニルジサルファイドのアルカリ性、グリコース還元によつて生成したベンゼンチオールのアルカリ水溶液あるいはベンズチアゾール-2-スルホン酸ソーダのアルカリ性加水分解によつて生成した2-アミノベンゼンチオールのアルカリ水溶液)を、本発明の製造法にただちに使用出来ることは、非常に有利な点である。

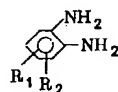
即ち悪臭ならびに酸化されやすい性質を有するベンゼンチオール類の取扱いがそれによつて非常に容易となるからである。

本発明方法の反応は一般に水溶媒中で行なうのが好ましいが、場合によつては、メタノール、イソプロパノール、トルエンなどの少量の有機溶媒を併用してもよい。反応は一般に100°C~200°Cの温度範囲で行なわれ、好ましくは

150°C~170°Cで行うのがよい。ベンゼンチオール類は一般式(1)、(2)で示される化合物に対して1.0~2.0当量使用される。反応は中性あるいはアルカリ性で行なわれるが好ましくは弱アルカリ性で行うのがよい。その際、使用される塩基としてはKOH, NaOH, K₂CO₃, Na₂CO₃などのアルカリ金属水酸化物あるいはその炭酸塩があり、使用したベンゼンチオール類に対して当量ないしは5%過剰に使用される。

上記の如くして得られる一般式(4)、(5)で示される化合物は通常の方法により分離される。即ち、反応後、熱時に濾過して得られた結晶をさらに熱湯で充分に洗浄して一般式(4)、(5)で示される結晶が高収率で得られる。

本発明に使用される一般式(1)、(2)で示される化合物は以下に述べる方法で製造され使用される。即ち一般式(6)で示される化合物と一般式(7)



(7)

[式中R₁, R₂は前記を意味する。]

で示される化合物を水溶媒中で95°C~100°Cで7~15時間、反応させて一般式(1)、(2)で示される化合物が定量的収率で得られる。その反応液はただちに本発明の方法に従つて一般式(3)で示されるベンゼンチオール類との反応に使用されるが場合によつてはその結晶を単離して使用してもよい。一般式(1)、(2)で示される化合物の製造に用いられる一般式(6)で示される化合物としては例えば

無水1,8-ナフタル酸-4-スルホン酸

無水1,8-ナフタル酸-3-オキシ-4-スルホン酸

無水1,8-ナフタル酸-3-メトキシ-4-スルホン酸

無水1,8-ナフタル酸-3-エトキシ-4-スルホン酸

無水1,8-ナフタル酸-3,6-ジオキシ-4-スルホン酸

無水1,8-ナフタル酸-3,6-ジメトキシ-4-スルホン酸

無水1,8-ナフタル酸-3,6-ジエトキシ-4-スルホン酸

無水1,8-ナフタル酸-3,6-ジプロポキシ-4-スルホン酸

無水1,8-ナフタル酸-6-クロル-4-スルホン酸

無水1,8-ナフタル酸-3,6-ジクロル-4-スルホン酸

無水1,8-ナフタル酸-3,6-ジブロム-4-スルホン酸

無水1,8-ナフタル酸-6-N,N-ジメチルスルホアミド-4-スルホン酸

無水1,8-ナフタル酸-6-N,N-ジエチルスルホアミド-4-スルホン酸

無水1,8-ナフタル酸-6-ニトロ-4-スルホン酸

各のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩があげられる。さらに上記の一般式(7)で示される

0-フェニレンジアミン類としては例えばフェニレンジアミン(1,2), 4-メチルフェニレンジアミン(1,2), 4-エチルフェニレンジアミン(1,2), 3-メチルフェニレンジアミン(1,2), 3-メトキシフェニレンジアミン(1,2), 4-メトキシフェニレンジアミン(1,2), 4-エトキシフェニレンジアミン(1,2), 4-クロルフェニレンジアミン(1,2), 4-ニトロフェニレンジアミン(1,2), 4-カルボキシフェニレンジアミン(1,2), 4,5-ジメチルフェニレンジアミン(1,2), 4,5-ジクロルフェニレンジアミン(1,2)があげられる。

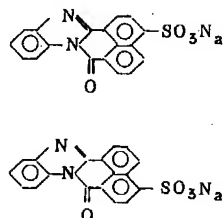
前記の一般式(1)、(2)で示される化合物と反応

させる一般式(3)で示させるベンゼンチオール類としては、例えば以下の化合物があげられる。ベンゼンチオール、4-メチルベンゼンチオール、4-エチルベンゼンチオール、3-メチルベンゼンチオール、4-1-ブチルベンゼンチオール、4-メトキシベンゼンチオール、4-エトキシベンゼンチオール、4-クロルベンゼンチオール、3-ブロムベンゼンチオール、4-カルボキシベンゼンチオール、2-アミノベンゼンチオール、4-アミノベンゼンチオール、2-アミノ-4-クロルベンゼンチオール、2-アミノ-5-メチルベンゼンチオール、2-アミノ-5-メトキシベンゼンチオール、2-アミノ-4-メトキシベンゼンチオール。

本発明方法によつて得られる一般式(4)、(5)で示される化合物は染料の、特にチオキサテン系染料の中間体として、また合成樹脂の着色剤ならびに疎水繊維(特にポリエステル繊維)の染料として使用される。以下に実施例をあげて本発明を具体的に説明する。

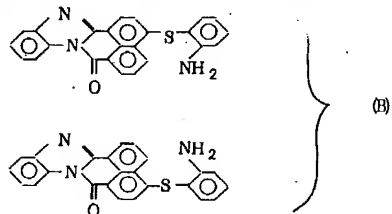
実施例 1

フェニレンジアミン(1.2) 17 g (0.157 モル)、1.8-無水ナフタル酸-4-スルホン酸ソーダ 45 g (0.15 モル)、水 170 ml を 95 ~ 98°C で 12 時間反応させて下記の異性体混合物(A) 55.5 g を含む水溶液を得る。……(反応液 R)。



オートクレープに 2-アミノベンゼンチオール 25 g K_2CO_3 21 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ 10 g、水 70 ml を加え室温で約 10 分間、撹拌したのち、上記の異性体混合物(A) (上記の反応液 R) を加え、150°C で 10 時間、170°C で 12 時間、撹拌する。反応後、90°C に冷却し熱時に逡過し得られた結晶を熱湯で充分に洗浄した後、乾

燥すると上記の異性体混合物(A)に対応する下記の異性体混合物(B)が 57.5 g 得られた。



元素分析

	C	H	N	S
実測値	73.5%	3.90%	10.8%	8.05%
計算値	73.3%	3.82%	10.7%	8.15%
i.r (KBr)	$\gamma_{C=O}$	1700 cm^{-1}		
	γ_{NH_2}	3340, 3440 cm^{-1}		

上記の構造式(B)で示される異性体混合物はそのアミノ基をジアゾ化後、閉環して得られるチオキサテン系染料の重要な中間体である。

なお、異性体混合物(A)は上記の反応液 R の形で使用することなく、その結晶を単離して使用してもよい。

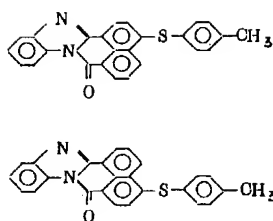
実施例 2

ベンズチアゾール-2-スルホン酸ソーダ 50 g $NaOH$ 32 g、水 70 ml からなる水溶液をオートクレープ中で 145°C ~ 150°C で 5 時間、反応させた後、室温まで冷却する。

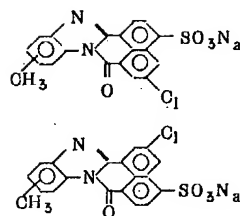
さらに同浴中に 85% H_3PO_4 10 g、実施例 1 の反応液 R を加え実施例 1 と同様に処理したところ、実施例 1 と同じ化合物が得られた。

実施例 3

4-メチルベンゼンチオール 26 g、 $NaOH$ 8 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ 20 g、水 80 ml をオートクレープに仕込み、室温で約 10 分間、撹拌した後、実施例 1 の反応液 R を加え、150°C で 10 時間、170°C で 12 時間、撹拌した後、90°C に冷却する。得られた結晶を熱時に逡過しさらに熱湯で充分に洗浄した後、乾燥して下記の構造式(C)で示される黄色結晶が 57.5 g 得られた。



(C)



(D)

元素分析値

実測値 7.06%

計算値 7.15%

i.r.(KBr) $\nu_{\text{C=O}}$ 1700 cm^{-1}

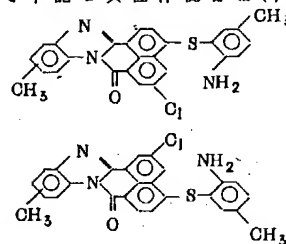
n.m.r.(CDCl_3) $-\text{CH}_3$, 2.3 p.p.m. (3H, 1本)

上記の異性体混合物(C)はポリエステル繊維を黄色に染色し、得られた染色物は諸堅牢度に於いて優秀であつた。

実施例 4

オートクレープに2-アミノ-5-メチルベンゼンチオール 2.8g、NaOH 8g、 $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 20g、水 250 mlおよび下記の異性体混合物(D) 63.5g

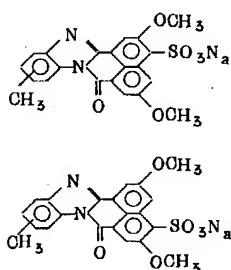
を仕込み、徐々に昇温し、150°C ~ 160°Cで30時間反応させた後、実施例1と同様に処理して下記の異性体混合物(E)が61g得られた。



(E)

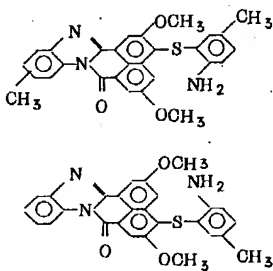
実施例 5

実施例4に於いて異性体混合物(D)の代りに下記の異性体混合物(F) 7.6g



(F)

を用いて実施例4と同様に反応させたと、下記の異性体混合物(G)が5.6g得られた。

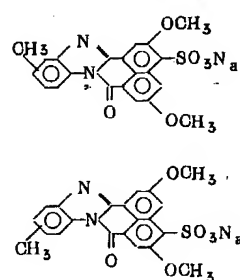


(G)

実施例 6

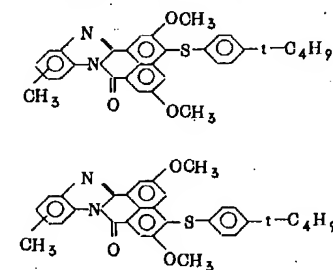
実施例4に於いて異性体混合物(D)および2-アミノベンゼンチオールの代りに下記の異性体

混合物(H) 7.6g、および4-tert-ブチルベンゼンチオール 33.2gを用いて



(H)

実施例4と同様に反応させた後、処理して下記の異性体混合物(I) 6.1g得た。

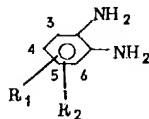


(I)

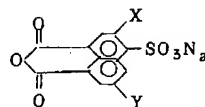
実施例 7

実施例1に於いてフェニレンジアミン(1,2)、

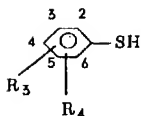
1,8-無水ナフタール酸-4-スルホン酸ソーダ、2-アミノベンゼンチオールの代りにそれぞれ、一般式 (J)、(K)、(L) の化合物を使用して実施例 1 と同様に反応させると異性体混合物 (M) が得られる。その収率 (化合物 (K) に対する収率) および元素分析値を表-1 に示した。



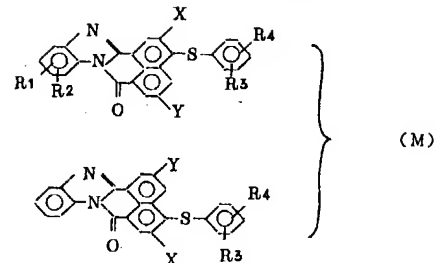
(J)



(K)



(L)



(M)

表-1

番号	R1	R2	R3	R4	X	Y	元素分析値 (計算値)	収率%
1	4-CH3	H	2-NH2	H	H	H	10.40 (10.3)	98
2	3-CH3	H	2-NH2	H	H	H	10.1 (10.3)	98
3	4-CH3	H	2-NH2	H	OCH3	H	9.70 (9.60)	85
4	4-CH3	H	2-NH2	H	OCH3	OCH3	8.75 (8.98)	80
5	4-CH3	H	2-NH2	H	Cl	Cl	8.85 (8.81)	85
6	4-CH3	H	2-NH2	H	Cl	H	9.45 (9.50)	80
7	4-CH3	H	2-NH2	H	H	Cl	9.71 (9.50)	90
8	4-OCH3	H	2-NH2	H	H	H	9.82 (9.93)	95
9	4-OCH3	H	2-NH2	H	OCH3	OCH3	8.72 (8.70)	80
10	4-H	H	2-NH2	H	H	H	9.42 (9.57)	95
11	4-NO2	H	2-NH2	5-OH3	H	H	12.5 (12.4)	90
12	4-Cl	H	2-NH2	4-OCH3	H	H	8.85 (8.90)	70
13	4-COOH	H	2-NH2	5-Cl	H	H	8.81 (8.90)	70
14	3-CH3	4-OH3	2-NH2	H	H	H	10.2 (10.0)	95
15	4-CH3	H	4-NH2	H	H	H	10.5 (10.5)	98
16	4-CH3	H	3-NH2	H	H	H	10.15 (10.3)	98
17	H	H	H	H	H	H	7.45 (7.41)	98
18	4-Cl	H	H	H	H	H	6.81 (6.78)	98
19	4-NO2	H	4-OH3	H	Cl	Cl	7.82 (7.67)	80
20	3-CH3	4-CH3	4-OCH3	H	H	H	6.56 (6.43)	95
21	4-CH3	H	4-CH3	H	H	H	6.84 (6.90)	95
22	4-CH3	H	4-CH3	H	OCH3	OCH3	5.34 (5.36)	75
23	4-CH3	H	2-NH2	H	OH	OH	9.65 (9.57)	65
24	H	H	2-NH2	H	OH	H	10.1 (10.3)	65
25	H	H	H	H	OH	OH	6.90 (6.84)	65
26	4-CH3	H	H	H	Br	Br	5.05 (5.10)	70
27	4-CH3	H	2-NH2	H	H	SO2N(OH3)2	10.7 (10.9)	70
28	4-CH3	H	4-CH3	H	H	-SO2N(C2H5)2	7.81 (7.76)	70
29	4-CH3	H	2-NH2	H	H	NO2	12.3 (12.4)	65
30	4-OCH3	H	2-NH2	H	H	NO2	12.1 (12.0)	65